



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 206 066**

⑫ Número de solicitud: 200202538

⑮ Int. Cl.7: **C07D 201/04**  
**B01J 29/06**

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **28.10.2002**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2004**

Fecha de la concesión: **04.03.2005**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.05.2005**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2005**

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia**  
**CTT-Edif. I1 y I2**  
**Camino de Vera, s/n**  
**46020 Valencia, ES**  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑰ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;**  
**Iborra Chornet, Sara y**  
**Rodríguez, Marie-Isabelle**

⑰ Agente: **No consta**

⑮ Título: **Transposición de Beckmann de la oxima de la ciclododecanona con catalizadores sólidos.**

⑰ Resumen:

Transposición de Beckmann de la oxima de la ciclododecanona con catalizadores sólidos.

La presente invención esta relacionada con la producción de dodecalactama, el precursor del monómero del Nylon-12, y particularmente con la utilización de materiales laminares como catalizadores ácidos heterogéneos para la producción de dodecalactama por transposición de Beckmann de la oxima de la ciclododecanona.

ES 2 206 066 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Transposición de Beckmann de la oxima de la ciclododecanona con catalizadores sólidos.

5 **Campo de la técnica**

Preparación de dodecalactama por transposición de Beckmann de la oxima de la dodecanona.

**Antecedentes**

10 La presente invención esta relacionada con la producción de dodecalactama (2-azaciclotridecanona), el precursor del monómero del Nylon-12, y particularmente con la utilización de materiales laminares como catalizadores ácidos para la producción de dodecalactama por transposición de Beckmann de la oxima de la ciclododecanona.

15 El proceso de transposición de una oxima en su amida utilizando ácido sulfúrico concentrado como catalizador, conocido como transposición de Beckmann, es un proceso comúnmente usado para la preparación de lactamas, en particular la  $\epsilon$ -caprolactama. Sin embargo este proceso presenta importantes desventajas tales como la necesidad de utilizar grandes cantidades de sulfúrico concentrado, la producción de grandes cantidades de sales (sulfato amónico) como subproducto, problemas de corrosión en aparatos etc. Para evitar todos estos inconvenientes, la utilización de catalizadores sólidos ácidos, especialmente aquellos basados en zeolitas sintéticas se ha presentado como una de las alternativas más prometedoras para llevar a cabo este tipo de procesos. Entre ellas zeolitas tipo Faujasita (Landis, P.S. et al., *J. Catal.* **6**, 245 (1996); Aucejo, Aet al., *Appl. Catal.* **22**, 187 (1986); Corma, A. et al. *Zeolites* **11**, 593 (1991), Beta(Dai, L.X., et al., *Chem. Commun.* 1071 (1996); Corma, A., et al. *J. Catal.* **177**, 267 (1998)), Pentasil (I. Röseler, J., et al. *Appl. Catal.* **144**, 319 (1996); Kitamura M. et al., E.P. 1028108 (2000); Sato H. E.P. 0234088 (1996); Takahashi, T., et al., *J. Chem. Eng.* **69**, 1096 (1991).), Mordenita (Sato, H., et al. *Stud. Sud. Sci. Catal.* **28**, 755) y tamices moleculares mesoporosos (MCM-41)( Dai, L.X., et al., *Catal. Lett.* **53**, 211 (1998)) han sido utilizados como catalizadores en la transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima tanto en fase líquida como gaseosa. El proceso en fase gas requiere la utilización de elevadas temperaturas, entre 300 y 450°C con objeto de mantener la oxima y los productos de reacción en fase gaseosa. Bajo estas condiciones, utilización de zeolitas tales como ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23 o silicalitas (Kitamura M. et al., E.P. 1028108 (2000); Sato H., E.P. 0234088 (1986); Sato, H. et al., *Chem Lett.* 1987 (1993)) ha dado buenos resultados en el proceso de transposición de la oxima de la ciclohexanona. Sin embargo, la utilización de elevadas temperaturas también presenta importantes desventajas tales como la formación de subproductos que provocan la desactivación rápida del catalizador y la necesidad utilización de procesos de purificación de la lactama extremadamente costosos. Por otra parte, la realización de este proceso en fase líquida y a temperaturas moderadas, puede ser una interesante alternativa si se utiliza tanto el catalizador como el disolvente más adecuado que permita una selectividad máxima a lactama, minimizando la adsorción de productos sobre la superficie del catalizador y por lo tanto el envenenamiento del mismo. La alternativa del proceso en fase líquida, es incluso más interesante para el caso de oximas de masa molecular superior al de la oxima de la ciclohexanona.

40 Zeolitas como Beta y MF han sido utilizadas con éxito en el proceso de transposición de la oxima de la ciclohexanona, sin embargo este tipo de materiales pueden presentar limitaciones en la transposición de oximas de mayor tamaño molecular tal como es el caso de la oxima de la ciclododecanona.

45 La mayor parte de las patentes relacionadas con la transposición de la oxima de la ciclododecanona describen procesos realizados en fase líquida, a temperaturas moderadas y utilizando ácido sulfúrico como catalizador (DE 3538859, DE 2905680, ES 2048098, ES 204899), ácido clorhídrico (JP 09227509, WO 9901424, EP 798290), ácido trifluoroacético (JP 51034185) o pentóxido de fósforo (EP 1193251, Sumitomo).

50 La presente invención se refiere a la utilización de materiales sólidos deslaminados con carácter ácido que denominamos nanolaminares, preparados mediante la deslaminación de una zeolita precursora con estructura laminar. Este proceso da lugar a un nuevo material nanolaminar que posee una elevada área superficial externa (>500 m<sup>2</sup>/g) y cuyos centros catalíticos son altamente accesibles a moléculas de gran tamaño y que facilitan una rápida desorción de los productos de reacción.

55 **Descripción de la invención**

La presente invención describe un proceso para la obtención de dodecalactama con alto rendimiento (98%) y selectividad (100%) que implica la utilización de sólidos nanolaminados con carácter ácido tales como por ejemplo ITQ-2 (Corma A. et al. WO97/7290 (1997), ITQ-6 (Corma A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2804 (1999)), ITQ-18 (Corma A., et al., WO 20000707, (2001)), y ITQ-20 (Corma A. et al., WO 0260816, (2002)) y que se realiza en fase gas o en fase líquida a temperaturas moderadas.

65 Los materiales deslaminados (materiales nanolaminares) a los que se refiere la presente invención son silicatos preparados según el proceso que se describe en las referencias correspondientes (ITQ-2 (Corma A. et al. WO97/7290 (1997), ITQ-6 (Corma A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2804 (1999)), ITQ-18(Corma A., et al., WO 20000707, (2001)), y ITQ-20 (Corma A. et al., WO 0260816, (2002)) y que poseen una relación T<sup>IV</sup>/T<sup>II</sup> entre 15 y 50, siendo T<sup>IV</sup> cationes con valencia +4, entre los que se prefiere Si y Ge, pudiendo también contener Ti y Sn. T<sup>II</sup> representa

cationes trivalentes entre los que se prefiere Al, B, Fe y Ga. Dicho catalizador proporciona un rendimiento muy superior a lactama del que se obtiene con aluminosilicatos cristalinos tales como las zeolitas Beta o con tamices moleculares mesoporosos (MCM-41).

La transposición de la oxima de la ciclododecanona en presencia de los silicatos deslaminados se lleva a cabo en un reactor continuo de tanque agitado, o en un reactor discontinuo de lecho fijo o móvil fluidizado, o tipo riser. El proceso se lleva a cabo en presencia de un disolvente a presión inferior a 20 bares y a una temperatura entre 40 y 350°C, preferentemente entre 100 y 300°C. El catalizador puede ser regenerado después de su uso mediante lavado con un disolvente y/o calcinación a temperaturas entre 450 y 500°C.

Cuando el proceso se lleva a cabo en fase líquida, el grupo de disolventes preferidos son hidrocarburos aromáticos, (benceno, tolueno) hidrocarburos aromáticos halogenados, tal como el clorobenceno y diclorobenceno, dialquilsulfóxidos (dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido), N,N-dialquilamidas (dimetilformamida, dietilformamida) y sulfolano.

Cuando el proceso se lleva a cabo en fase gaseosa, el grupo de disolventes preferidos son hidrocarburos aromáticos (benceno y tolueno) y alcoholes tales como metanol, butanol, pentanol, y hexanol.

La cantidad de catalizador se encuentra en una proporción en peso respecto a la oxima, utilizando un reactor discontinuo de tanque agitado como referencia, entre 0.1:1 y 6:1, preferentemente entre 0.5:1 y 3:1.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

En este ejemplo se describe la obtención de la dodecalactama a partir de la ciclododecanona oxima utilizando un silicato nanolaminado obtenido por deslaminación de un precursor laminar de zeolita MWW, y que se denomina ITQ-2 con una relación Si/Al = 50.

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 2:1, se activa por calentamiento a 300°C bajo una presión de 1 Tor durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en clorobenceno (200 mL). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130°C a presión atmosférica durante 3h en un reactor discontinuo bajo agitación. A continuación el disolvente se destila a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es del 98% con una selectividad del 100%.

#### Ejemplo 2

En este ejemplo se describe la obtención de la dodecalactama a partir de la ciclododecanona oxima utilizando un silicato nanolaminado del tipo ITQ-2 (Si/Al = 50) en una relación en peso con respecto a la oxima de 1:1.

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 1:1, se activa por calentamiento a 300°C bajo una presión de 1 Tor durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en clorobenceno (200 mL). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130°C a presión atmosférica durante 10h en un reactor discontinuo bajo agitación. El disolvente se evapora por destilación a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es de 65% con una selectividad del 100%.

#### Ejemplo 3

En este ejemplo se describe la obtención de la dodecalactama a partir de la ciclododecanona oxima utilizando un silicato nanolaminado del tipo ITQ-2 (Si/Al = 50) y se observa la influencia del disolvente al compararlo con el ejemplo 2. Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 1:1, se activa por calentamiento a 300°C bajo una presión de 1 Tor durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en sulfolano (200 mL). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130°C a presión atmosférica durante 3h en un reactor discontinuo bajo agitación. El disolvente se evapora por destilación a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es del 80% con una selectividad del 100%.

#### Ejemplo 4

A modo comparativo se describe en este ejemplo los resultados obtenidos con una zeolita ácida de poro grande (Beta), con una relación Si/Al = 50.

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 2:1, se activa por calentamiento a 300°C bajo una presión de 1 Tor durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en clorobenceno (200 mL). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130°C a presión atmosférica durante 3h en un reactor discontinuo bajo agitación. A continuación el disolvente se destila a vacío y el

## ES 2 206 066 B1

crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es del 49% con una selectividad del 100%.

### Ejemplo 5

A modo comparativo se describe en este ejemplo los resultados obtenidos con un tamiz molecular mesoporoso MCM-41, con una relación Si/Al = 50.

Antes de su uso, el catalizador en una relación en peso con respecto a la oxima de la ciclododecanona de 2:1, se activa por calentamiento a 300°C bajo una presión de 1 Tor durante 2h. El catalizador se añade a una disolución de oxima (1g) en clorobenceno (200 mL). La suspensión resultante se calienta a la temperatura de 130°C a presión atmosférica durante 3h en un reactor discontinuo bajo agitación. A continuación el disolvente se destila a vacío y el crudo se analiza por cromatografía de gases. El rendimiento molar en dodecalactama es del 75% con una selectividad del 100%.

En Tabla 1 se resumen y comparan los resultados de los ejemplos 1, 4 y 5.

TABLA 1

Catalizador (Si/Al)	Conversión	Selectividad a Lactama
Beta(50)	49	100
MCM41(50)	75	100
ITQ2(50)	98	100

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de dodecalactama **caracterizado** por que consiste en poner en contacto la oxima de la ciclododecanona con un silicato nanolaminar con carácter ácido que posee una relación  $T^{IV}/T^{III}$  entre 15 y 50, en donde  $T^{IV}$  es un catión tetraivalente entre los que se prefiere Si y Ge y donde  $T^{III}$  representa cationes trivalentes entre los que se prefiere Al, B, Fe y Ga.
2. Un método según la reivindicación 1 donde el silicato deslaminado posee un área superficial de 500 m<sup>2</sup>/g o superior.
3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** por que el silicato deslaminado es del tipo ITQ-2.
4. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque el silicato deslaminado es del tipo ITQ-6.
5. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** por que el silicato deslaminado es del tipo ITQ-18.
6. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** por que el silicato deslaminado es del tipo ITQ-20.
7. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-6 donde el silicato deslaminado esta en forma ácida.
8. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-7 donde el proceso se realiza en fase gas o en fase líquida a temperaturas moderadas.
9. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-8 donde el proceso se lleva a cabo en un reactor continuo de tanque agitado, o en un reactor discontinuo de lecho fijo o móvil fluidizado, o tipo riser.
10. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-9 donde el proceso se lleva a cabo en presencia de un disolvente, a una presión inferior a 20 bares y a una temperatura entre 40 y 350°C, preferentemente entre 100 y 300°C.
11. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-10, donde en el proceso que se realiza en fase líquida se utiliza un disolvente que puede ser un hidrocarburo aromático, aromático halogenado, un dialquilsulfoxido, una N,N-dialquilamida o sulfolano.
12. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-10 donde en el proceso que se realiza en fase gas se utiliza un disolvente, que pueden ser hidrocarburos aromáticos (benceno y tolueno) y alcoholes tales como metanol, butanol, pentanol, y hexanol.
13. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-12 donde el catalizador se utiliza en una proporción en peso con respecto a la oxima entre 0.1:1 y 6:1.
14. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1-13 donde el catalizador se puede regenerar tras su uso mediante lavado con un disolvente y/o calcinación a temperaturas entre 450 y 500°C.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 206 066

⑫ Nº de solicitud: 200202538

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 28.10.2002

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C07D 201/04, B01J 29/06

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CORMA, A. et al. Novel delaminated zeolites are more active acid catalysts than conventional zeolites and mesoporous AL/MCM-41 for the synthesis of fine chemicals. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, Vol. 135, páginas 3719-3726. Todo el documento.	1-14
X	CORMA, A. et al. Active sites for the liquid-phase Beckmann rearrangement of Cyclohexanone, Acetophenone and Cyclododecanone Oximes, catalyzed by Beta Zeolites. Journal of Catalysis, 1998, Vol. 177, páginas 267-272. Todo el documento.	1-14
X	US 3418314 A (SCHWARZ, H. et al.) 24.12.1968, todo el documento.	1-14
X	US 5227028 A (BOSMAN, H.J.M. et al.) 13.07.1993, columna 1, líneas 47-60; columna 2, líneas 24-36.	1-14
A	WO 2001021305 A1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29.03.2001, todo el documento.	1-14
A	US 3503958 A (LANDIS, P.S.) 31.03.1970, todo el documento.	1-14

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

16.03.2004

Examinador

G. Esteban García

Página

1/1